

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-050277

(43)Date of publication of application : 19.02.1992

(51)Int.Cl.

C09D175/06
// C08G 18/42

(21)Application number : 02-158787

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1990

(72)Inventor : SAKA KAZUKI
TANABE TSUNEAKI

(54) PREPOLYMER FOR POLYURETHANE PAINT HAVING EXTENSIBILITY AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject prepolymer having excellent storing stability for a long period of time without toxicity nor irritating property by reacting specific two species of diisocyanate and polycaprolactone polyol having a constant molecular weight under a specific condition.

CONSTITUTION: (A) Hexamethylene diisocyanate is reacted with (B) isophorone diisocyanate and (C) polycaprolactone diol and/or triol having 500-1500 number- averaged molecular weight under the condition of said components A/B=99/1-1/99, 5-40 NCO/OH equivalent ratio and at 20-200° C temperature. Next, after finish of the reaction, unreacted component A and unreacted component B in the reacted mixture are removed and recovered using a thin film evaporating device, etc., to make total weight of the component A and the component B to ≤ 1 wt.% to afford the aimed prepolymer for paint suitable for resin article in an automobile such as bumper or exterior, etc., of a building.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報(A)

平4-50277

⑬ Int. Cl.⁵
C 09 D 175/06
// C 08 G 18/42

識別記号
PHQ
NDW

庁内整理番号
7602-4 J
7602-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 伸展性を有するポリウレタン塗料用プレポリマーおよびその製法

⑮ 特 願 平2-158787

⑯ 出 願 平2(1990)6月19日

⑰ 発 明 者 坂 和 樹 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑰ 発 明 者 田 辺 恒 彰 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑱ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

明 細 書

1. 発明の名称

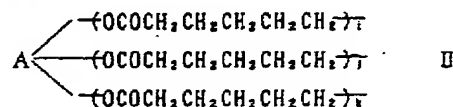
伸展性を有するポリウレタン塗料用プレポリマーおよびその製法

2. 特許請求の範囲

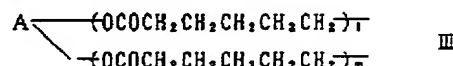
1. 下記一般式 I



(式中、nは2または3の整数、Rはヘキサメチレン基とイソホロンジイソシアナートから2個のイソシアナート基を除いた残基の混合体であり、その混合比が1/99～99/1の範囲にあり、Zは



で表される残基または



で表される残基またはこれらの混合物を表す。

ここで、AはC₂-C₁₀のジオールまたはトリオールからOH基を除いた残基、i, j, k, l, mは整数であり、II及びIIIの残基の数平均分子量は550～1,500である。)

で表されるポリウレタン塗料用プレポリマー

2. (a)ヘキサメチレンジイソシアナート、(b)イソホロンジイソシアナート及び(c)数平均分子量500～1,500のポリカプロラクトンジオール及び/またはトリオールを(a)/(b)=99/1～1/99、NCO/OH当量比5～40の条件において反応させ、その後、未反応のヘキサメチレンジイソシアナートおよびイソホロンジイソシアナートの総量を1重量%以下になるまで除去することを特徴とするポリウレタン塗料用プレポリマーの製法。

3. 特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン塗料用プレポリマーと多価ヒドロキシル化合物からなり、その組成比がNCO/OH比が0.5～2.0である組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、進展性を有するポリウレタン塗料用プレポリマー及びその製法に関する。

更に詳しくは、バンパー等の自動車の樹脂製品や建築外装材等に使用される進展性を有し、かつ乾燥速度の改良された2液型ポリウレタン塗料用プレポリマーに関するものである。

〔従来の技術〕

近年、自動車のバンパーに代表されるように、安全性の向上、軽量化、衝撃吸収能などの目的から各種の樹脂製品が鋼材にかわり自動車部品として採用されている。しかしながら一般に樹脂製品は屋外暴露による老化、すなわち経時的変色や性能低下が避けられない。したがって老化防止及び美粧性からも塗装が要求される。この場合、塗料に要求される性能としては、自動車が使用されるあらゆる環境に耐える必要がある。すなわち、被塗物であるプラスチックの可とう性、衝撃復元力、剛性を維持しつつ、 -30°C に及ぶ低温下におけ

る良好な、可とう性、耐衝撃性、密着性等の諸物性及び優れた耐候性が要求される。また建築外装材用途についてもきびしい気象条件にさらされるので同様な物性が要求される。

2液型ポリウレタン塗料においてこうした要求物性を簡便に得る方法として特定の分子量のポリカプロラクトンジオール及び／またはトリオールと脂肪族または脂環族ジイソシアナートから得られるポリイソシアナートをポリウレタン塗料の硬化剤として使用することが提案されている（特開昭61-28518号報）。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記に記載のポリイソシアナートにおいて、原料のジイソシアナートとしてヘキサメチレンジイソシアナートのような脂肪族ジイソシアナートを用いて得られるポリイソシアナートを使用した場合には進展性、低温物性の優れた塗膜が得られるが、塗膜の乾燥速度が通常の硬化剤を用いた場合に比べ著しく遅く、作業効率が悪いという欠点を有する。また、原料のジイソシアナート

として脂環族ジイソシアナートを用いて得られるポリイソシアナートは乾燥性はよいが本来の目的である進展性、低温物性が充分ではない。

こうした状況において進展性と優れた低温物性を持ち、かつ乾燥性のよいポリウレタン塗料用硬化剤としてのポリイソシアナートプレポリマーに対する強い要望があった。

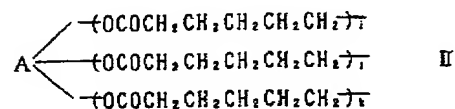
〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記問題を解決するために研究を重ねた結果、特定種類の2種のジイソシアナートと特定分子量のポリカプロラクトンポリオールとがウレタン結合を介して結合したポリイソシアナートが上記の問題点を克服するものであることを見だし、本発明を完成するに至った。

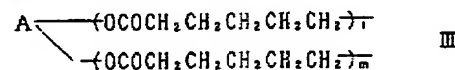
すなわち、本発明は、下記一般式 I



（式中、 n は2または3の整数、 R はヘキサメチレン基とイソホロンジイソシアナートから2個のイソシアナート基を除いた残基の混合体であり、その混合比は1/99～99/1の範囲にあり、 Z は



で表される残基または



で表される残基またはこれらの混合物を表す。

ここで A は C_6 - C_{10} のジオールまたはトリオールから OH 基を除いた残基、 i, j, k, l, m は整数であり、II及びIIIの残基の数平均分子量は550～1,500である。）で表される化合物または化合物の混合物およびその製法に関するものである。

本発明のプレポリマーは、その構成成分のジイソシアナートとして脂肪族ジイソシアナートであるヘキサメチレンジイソシアナートと脂環族ジイソシアナートであるイソホロンジイソシアナートの両者が存在することが必須条件である。

本発明のプレポリマーはポリイソシアナートの特性を失わない範囲で第3のジイソシアナートを併用することは差し支えない。併用することのできるジイソシアナートとしては、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアナート、1,4-ジイソシアナートシクロヘキサン、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ビス(4-イソシアナートメチルシクロヘキシル)メタン等を挙げることができる。

また、本発明のプレポリマーは、その構成成分として特定の数平均分子量のポリカプロラクトンポリオールを含むことが必須条件である。

進展性を有するプレポリマーを得るという目的だけであれば、他の種々の柔軟な分子鎖を有する水酸基末端ポリオール、例えばグリコールとアジピン酸からの縮合系ポリエステルポリオール、ポリプロピレノキッド等のポリエーテルポリオール、ポリブタジエン系ポリオール等を構成単位とすることが可能である。しかしこれらのポリオールはいずれも屋外使用される塗料用原料の必須要件で

ある耐候性が劣り、実用上の価値の小さいものである。

一方ポリカプロラクトンポリオールを構成成分としたプレポリマーから得られる塗膜は、耐候性だけでなく、耐熱性、耐水性にも優れており、屋外塗料用原料として極めて優れたものである。

数平均分子量で500~1,500という特定の分子量範囲のポリカプロラクトンポリオールを構成単位としなければ本発明の目的のプレポリマーは得られない。すなわち、数平均分子量が500以下のポリカプロラクトンポリオールからなるプレポリマーを硬化剤として使用した塗膜は進展性が充分でない。また、数平均分子量が1,500以上のポリカプロラクトンポリオールからなるプレポリマーは固体ないしはワックス状であり、NCO含有量も低く、塗料溶剤への溶解性がわるく実用性に劣る。

本発明における数平均分子量とは、ポリカプロラクトンポリオールの水酸基価を測定し、次式により求めた値である。

数平均分子量 = $(56.11 \times N \times 1000) / \text{水酸基価}$
 水酸基価: JIS K-1557の6.4に準じて測定した値

N: 開始剤である多価アルコールの価数
 本発明に用いるポリカプロラクトンポリオールは、ε-カプロラクトンを2価、あるいは3価のアルコールを開始剤として開環重合して得られる。開始剤として具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等がある。これら開始剤の添加量はポリカプロラクトンポリオールの分子量の所望値から設定される。低粘度のプレポリマーを得るという面からは3価のアルコールを用いるほうが好ましい。開環重合触媒としてチタン系化合物またはスズ系化合物がよく用いられる。代表的な重合条件は触媒添加量0.1~100ppm、反応温度150~200℃、反応時間4~10時間である。

ポリカプロラクトンポリオールとして市販されているものには、ブラクセル305、ブラクセル308、

ブラクセル312AL、ブラクセル205、ブラクセル212AL(いずれもダイセル化学工業(株)製、商品名)などがある。

ポリカプロラクトンポリオール、ヘキサメチレンジイソシアナートおよびイソホロンジイソシアナートとの反応は、以下のようにして行われる。

反応温度は20~200℃、好ましくは80~140℃の範囲である。反応は無溶媒で行ってもよいし、イソシアナート基および水酸基に対して不活性な任意の溶媒を用いてもよい。また必要であればイソシアナート基と水酸基の反応を促進する触媒を用いてもよい。

反応に際してジイソシアナートとポリカプロラクトンポリオールの当量比は重要であり、NCO/OH当量比が5~40の範囲である必要がある。この当量比が5より小さい場合は、ジイソシアナートとポリカプロラクトンポリオール間の逐次付加反応による高分子量体の生成割合が増加し、プレポリマーの粘度が上昇し好ましくなく、また、主剤であるポリオールとの相溶性がよくない傾向を有

するのみならず塗膜の進展性にも好ましくない影響を与える。また、NCO/OH当量比が4.0より大きいと生産性が悪くなるため好ましくない。

反応が終了したならば反応混合物中の未反応のジイソシアナートを、例えば薄膜蒸発装置または溶剤抽出法などで除去回収する。この未反応のジイソシアナートの除去はできるだけ完全に行い、プレポリマー中に含まれる未反応のジイソシアナートの総量は1%以下にすることが必要である。これ以上のジイソシアナートモノマーを含有した場合にはその蒸気による毒性、刺激性などが問題になるからである。

本発明のプレポリマーは、種々のポリオール、例えばアクリルポリオール、フッ素含有ポリオール、ポリエステルポリオール等と配合する事により進展性、乾燥性の優れたポリウレタン塗料を与える。ポリオールとプレポリマーの混合比はNCO/OH比が0.5~2.0が好ましい。NCO/OH比が0.5未満の場合には耐候性や耐溶剤性において好ましくない結果を与え、逆に2.0を超えると乾燥性に

おいて満足しうる結果が得られない場合がある。また必要に応じてトリエチルアミン、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、ジラウリル酸ジ-n-ブチルスズ等の硬化反応触媒を添加することもできる。

〔発明の効果〕

本発明のプレポリマーは、長期間の貯蔵に安定な、毒性、刺激性のない2官能及び/または3官能の末端NCOを有するタイプのものである。このプレポリマーは弾性を要求されるプラスチックなどのポリウレタン塗料用として、またはコンクリートのクラック、ヒビ割れなどに追従できる伸展性のある建築外装剤用ポリウレタン塗料用途など幅広い分野に応用可能なものである。

また、本発明のプレポリマーを用いると自動車外板(鋼材)とプラスチック部品(プラスチックバンパー)の補修を同時に行う際に共通の主剤で塗装が行える簡便さがある。また本発明のプレポリマーを硬化剤に使用すれば適正なNCO/OH比を維持するために主剤/硬化剤の混合比を変更しな

ければならないことや、配合ミスによるトラブルのない2液系での作業が可能であり大きな利点を有する。

また、本発明の塗料組成物による塗膜は、耐透明性がよく、かつ-30℃という低温での屈曲性、耐衝撃性、耐水性、耐候性、耐熱性にすぐれており、自動車バンパー用途に代表される樹脂製部品の塗装に適している。

さらに、乾燥性が大きいので作業効率という面からも大きな利点を有する。

〔実施例〕

以下、実施例によりさらに詳しく本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

温度計、冷却器、攪拌機をつけた2リットルフラスコにヘキサメチレンジイソシアナート403g(4.8当量)、イソホロンジイソシアナート533g(4.8当量)とポリカプロラクトンポリオール〔ダイセル化学工業(株)製、商品名「ブラクセル305」、

数平均分子量550、水酸基価305mg KOH/g)115.3g(0.63当量)とを仕込み、攪拌下100℃で2時間反応させた。

得られた反応液を160℃において1回目0.8mm Hg、2回目0.1mm Hgで薄膜蒸留し、未反応のジイソシアナートを除去した。得られた淡黄色粘性液体のプレポリマーを酢酸エチルと混合し固形分75重量%の溶液とした。この溶液はNCO濃度8.1%、25℃における粘度が230cpであり、ガスクロマトグラフィーにより求めた未反応のヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートの含有量はそれぞれ0.1%、0.4%の淡黄色透明な液体であった。

また回収したジイソシアナート中のヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートの重量比は40/60(モル比47/53)であり、仕込み混合物に比べてイソホロンジイソシアナート含有量が増加していた。

なおこのプレポリマー溶液のNCO%の逐次付加反応がおこっていないと仮定した場合の理論値は

8.3 %であり、実測値との差は小さい。従って、このプレポリマーの逐次付加重合体の含有量は小さいことが示唆される。

実施例 2

ヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートの仕込み量をそれぞれ 605 g (7.2 当量)、266 g (2.4 当量)とする以外は、実施例 1 と同様の反応、精製、混合操作を行い、NCO 濃度 8.4%、25℃における粘度が 200 cp、未反応のヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートの含有量がそれぞれ 0.1%、0.2%の淡黄色透明な液体を得た。

実施例 3

ヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートの仕込み量をそれぞれ 202 g (2.4当量)、799 g (7.2 当量)とする以外は、実施例 1 と同様の反応、精製、混合操作を行い、NCO 濃度 7.8%、25℃における粘度が 260 cp、未反応のヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートの含有量がそれぞれ 0.1

g、0.4%の淡黄色透明な液体を得た。

実施例 4

「ブラクセル305」115.3 g に代えて「ブラクセル308」〔ダイセル化学工業(株)製、商品名、数平均分子量 850、水酸基価 195mg KOH/g) 180 g (0.63 当量)を用いる以外は、実施例 1 と同様の反応、精製、混合操作を行い、NCO 濃度 6.5%、25℃における粘度が、220 cp、未反応のヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートの含有量がそれぞれ 0.1%、0.5%の淡黄色透明な液体を得た。

実施例 5

「ブラクセル 305」115.3 g に代えて「ブラクセル 312AL」〔ダイセル化学工業(株)製、商品名、数平均分子量1250、水酸基価 195mg KOH/g) 260g (0.63当量)を用いる以外は、実施例 1 と同様の反応、精製、混合操作を行い、NCO濃度 5.3%、25℃における粘度が 260 cp、未反応のヘキサメチレンジイソシアナートとイソホロンジイソシアナートの含有量がそれぞれ 0.2%、0.6%の淡

黄色透明な液体を得た。

比較例 1

ジイソシアナートとしてヘキサメチレンジイソシアナート 806 g (9.6 当量)のみを用いて、実施例 1 と同様の反応、精製、混合操作を行い、NCO 濃度 8.7%、25℃における粘度が 160 cp、未反応のヘキサメチレンジイソシアナートの含有量が 0.2%の淡黄色透明な液体を得た。

比較例 2

ジイソシアナートとしてイソホロンジイソシアナート 1066 g (9.6当量)のみを用いて、実施例 1 と同様の反応、精製、混合操作を行い、NCO 濃度 7.3%、25℃における粘度が 280 cp、未反応のイソホロンジイソシアナートの含有量が 0.2%の淡黄色透明な液体を得た。

実施例 6～10及び比較例 3～4 (塗膜試験)

実施例 1～5 および比較例 1～2 で製造したプレポリマーの塗膜評価をアクリルポリオールを主剤としたスプレー吹き付け塗膜について行った。
アクリルポリオール：大日本インキ化学工業(株)製、

商品名；アクリルディック A-801

NCO/OH=1.0

溶剤組成：酢酸エチル／トルエン／酢酸ブチル／キシレン／酢酸セロソルブ(20/30/30/15/5)

塗料粘度：フオードカップ #4、13秒

乾燥条件：20℃、65%RH

評価結果を第1表に示す。

(以下余白)

第 1 表

		使 用 プレポリマー	評 価 結 果		
			破断伸度 ¹⁾	低温衝撃性 ²⁾	乾燥性 ³⁾
実 施 例	6	実施例 1	○	○	○
	7	実施例 2	○	○	△
	8	実施例 3	○	○	○
	9	実施例 4	○	○	○
	10	実施例 5	○	○	△
比 較 例	3	比較例 1	○	○	×
	4	比較例 2	△	△	○

1): ○: >50%、△: 10~50%、×: <10%

2): ○: 良 好、△: 良 い、×: クラック発生

3): 1 日後のケーニッヒ硬度 (ガラス板=180)

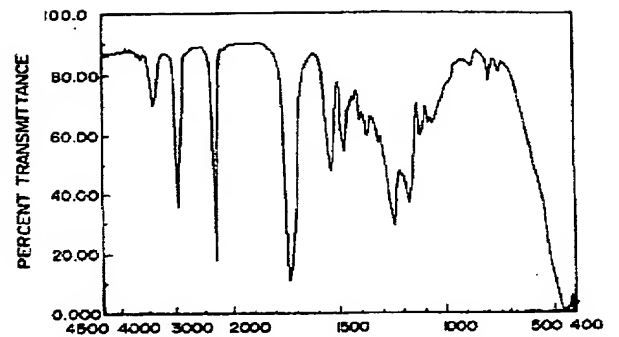
○: >10、△: 5~10、×: <5

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 4 で得られたプレポリマーの
赤外吸収スペクトルである。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代 理 人 渡 辺 一 雄

第 1 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.